



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13, C07D 487/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/49378 (43) Date de publication internationale: 31 décembre 1997 (31.12.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01057 (22) Date de dépôt international: 12 juin 1997 (12.06.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/07776 21 juin 1996 (21.06.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TERRANOVA, Eric [FR/FR]; 60, rue Maurice Bokanowski, F-92600 Asnières (FR). FADLI, Aziz [FR/FR]; 1, place d'Artois, F-93150 Le Blanc Mesnil (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77450 Coupvray (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal/D.P.I., 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: PYRAZOLO-(1,5-a)-PYRIMIDINE DERIVATIVES, THEIR PREPARATION AND HAIR DYES CONTAINING THESE (54) Titre: DERIVES DE PYRAZOLO-(1,5-a)-PYRIMIDINE, LEUR PREPARATION ET TEINTURES DE FIBRES KERATINIQUES LES CONTENANT (57) Abstract <p>The invention discloses novel compositions for oxidation dyeing of keratin fibres comprising at least one particular pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine derivative, the dyeing method using this composition, novel pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine derivatives and their method of preparation.</p> (57) Abrégé <p>L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins un dérivé pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine particulier, le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition, de nouveaux dérivés pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ainsi que leur procédé de préparation.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

DERIVES DE PYRAZOLO-(1,5-a)-PYRIMIDINE, LEUR PREPARATION ET TEINTURES DE FIBRES KERATINIQUES
LES CONTENANT

5

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins un dérivé pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture mettant en oeuvre
10 cette composition, de nouveaux dérivés pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ainsi que leur procédé de préparation.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de
15 colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits
20 oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
25 coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
30 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents
5 extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des
10 écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine. Ils doivent également présenter une bonne stabilité chimique dans les formulations. Ils doivent présenter un bon profil toxicologique.

15

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet DE 4 029 324, d'utiliser certains dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, pouvant être substitués par des radicaux alkyles en C₁-C₄ en position 4, 5 et/ou 6, comme coupleurs pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

20

Il a été proposé aussi dans la demande de brevet DE 4 133 957, d'utiliser certains dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine appartenant à la famille des tétrahydro pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine comme précurseurs de colorant d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

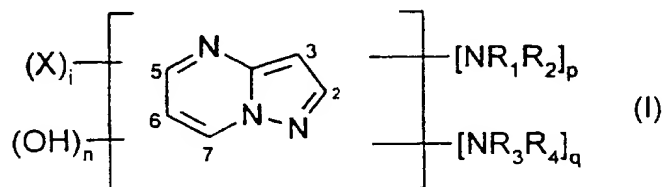
25

La demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, une nouvelle famille de dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) définie ci-après, pour partie nouveaux en soi, pouvant convenir pour une utilisation comme précurseurs de colorant d'oxydation, mais
30 en outre permettant d'obtenir des compositions tinctoriales qui conduisent à des colorations puissantes et qui présentent une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables et sont chimiquement stables. Ils présentent un bon profil toxicologique.

5 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) ci-dessous à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base et/ou une de ses formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



dans laquelle :

- R₁, R₂ R₃ et R₄ désignent, identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical (C₁-C₄)alkoxy alkyle en C₁-C₄, un radical amino alkyle en C₁-C₄ (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical (C₁-C₄)alkyl amino alkyle en C₁-C₄, un radical di-[(C₁-C₄)alkyl] amino alkyle en C₁-C₄ (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl- ou di-[hydroxy(C₁-C₄) alkyl]-amino alkyle en C₁-C₄ ;

- les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un

radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 , un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]amino alkyle en C_1-C_4 , un radical amino, un radical (C_1-C_4) alkyl- ou di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;

10 - p vaut 0 ou 1 ;

- q vaut 0 ou 1 ;

- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

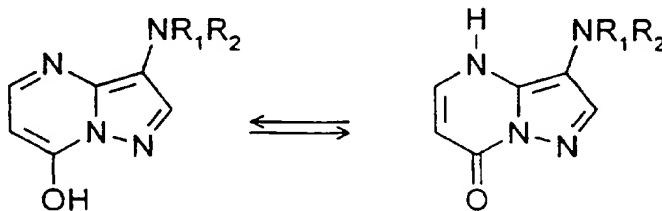
15 - (i) la somme $p + q$ est différente de 0 ;

- (ii) lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes NR_1R_2 et NR_3R_4 occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

- (iii) lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR_1R_2 (ou NR_3R_4) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7).

20

Lorsque les composés de formule (I) sont tels qu'ils comportent un groupe OH sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :



25

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et

coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

Parmi les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I), utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- 10
 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - 15
 - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ;
 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ;
 - 20
 - la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ;
 - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ;
 - le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - 25
 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre
- 30 tautomérique.

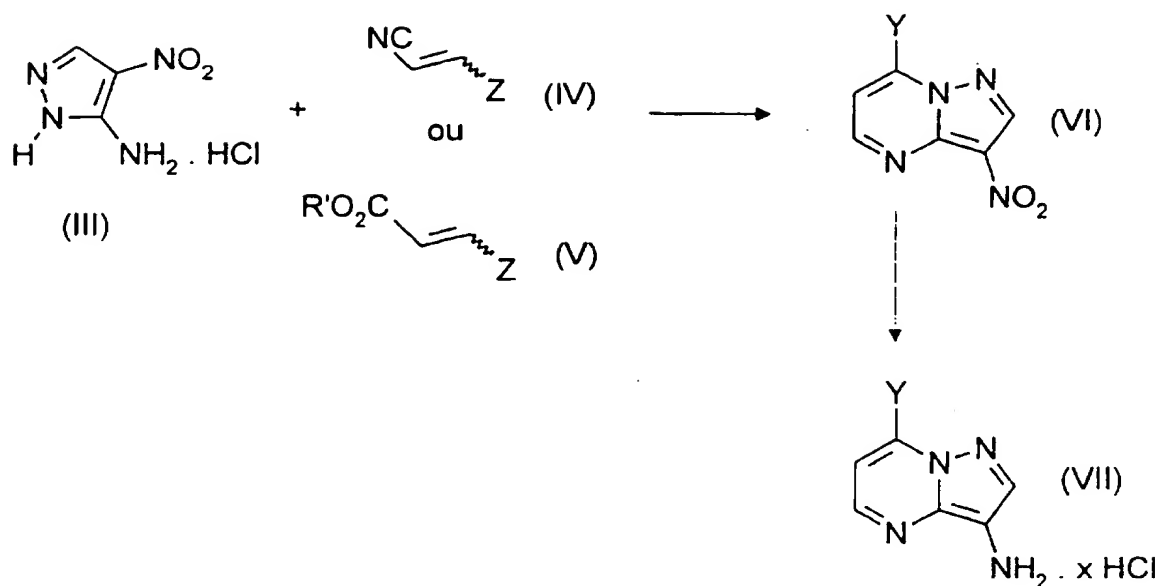
Les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de l'invention de formule (I) peuvent être préparés selon des méthodes connues et décrites dans la littérature. On pourra se reporter à titre d'exemples aux références suivantes:

- 5 Les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de l'invention de formule (I) peuvent être préparés par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :
- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
 - 10 - R. Vishdu, H. Navedul, *Indian J. Chem.*, 34b (6), 514, 1995.
 - N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, *Arch. Pharm.*, 320, 240, 1987.
 - R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, *J. Med. Chem.*, 25, 235, 1982.
 - 15 - T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, *J. Med. Chem.*, 20, 296, 1977.
 - US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

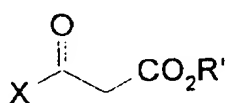
- Les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) de l'invention peuvent être préparés par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites
- 20 dans les références suivantes :

- A. McKillop et R.J. Kobilecki, *Heterocycles*, 6(9), 1355, 1977.
- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, *J. Heterocyclic Chem.*, 11(3), 423, 1974.
- 25 - K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47(2), 476, 1974.

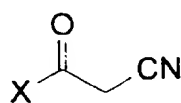
- A titre d'illustration, les dérivés de 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) de l'invention peuvent, par exemple, être préparés suivant le
- 30 procédé décrit au schéma 1.



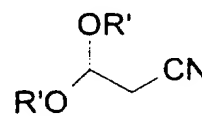
- Le chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (III) (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, *Liebigs Ann.Chem.*, 707, 141, 1967) peut être cyclisé en présence d'un dérivé d'acrylonitrile (IV) (Z=MeO, EtO ou Me₂N) ou d'un acrylate (V) (Z=MeO, EtO ou Me₂N ; R'= alkyle C₁-C₄, aryle) pour conduire aux pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de structure (VI) (Y=NH₂,OH). Cette réaction peut être faite en s'inspirant de la méthode de G. Mühlmei, R. Hanke et E. Breitmaier décrite dans *Synthesis*, 673, 1982. La liste des dérivés qui peuvent être cyclisés avec le 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (III) n'est pas limitée aux seuls dérivés d'acrylonitrile et d'acrylate. On peut citer par exemple les dérivés de β-céto ester (VIII) (X possède la même définition que pour les X de la formule précédente (I) ; R' = alkyle C₁-C₄, aryle), de β-céto nitrile (IX) (X possède la même définition que pour les X de la formule précédente (I)) ou encore de β-cyano acétal (X) (R' = alkyle C₁-C₄) sans être limitatif.



VIII



IX



X

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de structure (VI) peuvent être ensuite réduits selon des procédés connus (R. Hemmer, W. Lürken, dans *Houben-Weyl*, "Methoden der Organischen Chemie", vol.E16d, p 815ff.). On préférera utiliser
5 des métaux comme le palladium (Pd), le platine (Pt) ou le nickel (Ni) en présence de donneur d'hydrogène comme le formiate d'ammonium, l'acide formique ou encore le cyclohexène à la place de l'hydrogène (S.Ram, R.E. Ehrenkauf, *Synthesis*, 91, 1988). On pourra également utiliser des métaux comme le zinc (Zn), l'étain (Sn) ou le fer (Fe) en milieu acide tel que l'acide
10 chlorhydrique aqueux ou l'acide acétique aqueux, éventuellement avec addition d'un solvant organique comme le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofuranne.

Le ou les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) ci-dessus représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total
15 de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

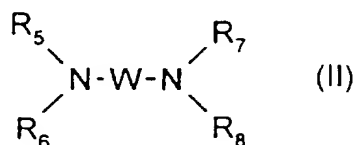
Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour
20 solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,
25 ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la
30 composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₅, R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et des bases hétérocycliques

différentes des dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) utilisés conformément à l'invention.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-n-propyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N-(β -méthoxyéthyl) aniline, les paraphénylènediamines décrites dans la demande de brevet français FR 2 630 438, et leurs sels d'addition.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-amino phényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition .

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxy-méthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition .

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition .

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques différents des dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) utilisés conformément à l'invention, et leurs sels d'addition .

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

15

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques et leurs sels d'addition .

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, et leurs sels d'addition .

30

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

5

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

10

15

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

20

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

25

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

30

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant. La
5 composition tinctoriale peut éventuellement contenir des catalyseurs d'oxydation, afin d'accélérer le processus d'oxydation.

Selon une première forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au
10 seul contact de l'oxygène de l'air.

Selon une deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide
15 d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon cette deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de teinture de
20 l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50
25 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour
30 la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les

persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

5 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis
10 précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

15

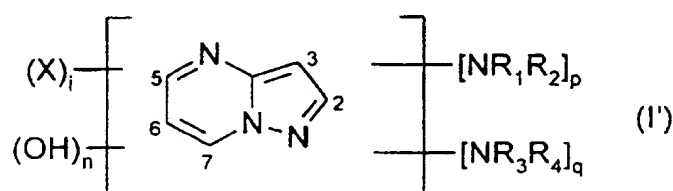
La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la
25 composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Certains composés de formule (I), utilisés à titre de base d'oxydation dans le cadre de la présente invention, sont nouveaux et, à ce titre, constituent un autre objet de l'invention.

- 5 Ces nouveaux dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs sels d'addition avec un acide ou une base et leurs formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique répondent à la formule (I') suivante :



10

dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , X , i , n , p et q ont les mêmes significations que celles indiquées précédemment dans la formule (I), à l'exception des composés suivants :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-6,7-diamine ;
 - 15 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2, 5, N 7, N 7-tétraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,3-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-6,7-diamine ;
 - le 6-amino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - 20 - la 2,5-diméthyl 6-phényl-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl 5-benzyl-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et de leurs sels d'addition.

Parmi les nouveaux composés de formule (I'), on peut notamment citer :

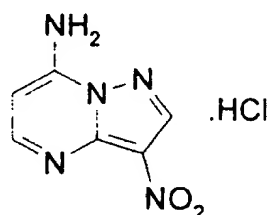
- 25 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;

- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ;
 - 5 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ;
 - la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ;
 - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ;
 - le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - 10 - le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
- ainsi que leurs sels d'addition et leurs formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.
- 15 Les dérivés de pyrazolo-[1,5]-pyrimidine de formule (I) ainsi que leurs sels d'addition et leurs formes tautomères tels que définis ci-dessus peuvent également être utilisés comme base d'oxydation dans et pour la préparation de compositions destinées à la photographie ou à l'imagerie chimique.
- 20 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLE 1 : DICHLORHYDRATE DE PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDINE-3,7-DIAMINE

1^{ère} étape : CHLORHYDRATE DE 3-NITRO-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-YLAMINE

5



On a introduit dans un ballon tricol de 500 cc muni d'une agitation mécanique et
 10 équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, 50 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967), 35 g de β -éthoxy acrylonitrile et 250 cc d'acide acétique. On a porté le milieu au reflux pendant 4h30'. On a refroidit vers 40°C puis on a filtré le précipité. On l'a repris sous agitation dans 300 cc d'éther éthylique. On a
 15 filtré à nouveau le précipité, on l'a lavé sur le filtre avec 100 cc d'éther éthylique et on l'a séché sous vide et sur anhydride phosphorique. On a obtenu 61,3 g de chlorhydrate de 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamine sous forme de poudre jaune. (Rendement = 93 %)

20 RMN (DMSO d6) : 6,70 (d ; 1H) ; 8,34 (d ; 1H) ; 8,99 (s ; 1H) ; 9,56 (s ; NH₂) ; 11,96 (s ; NH⁺)

ANALYSE ELEMENTAIRE :

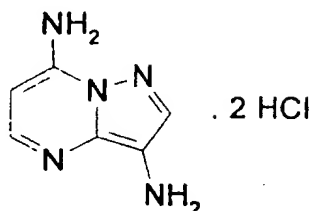
C₆ H₅ N₅ O₂ . HCl

PM=215,6

	C	H	N
Calculée (%)	33.43	2.81	32.48
Trouvée (%)	34.09	2.89	32.53

2^{ème} étape : DICHLORHYDRATE DE PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-
3,7-DIAMINE

5



On a introduit dans un ballon tricol de 1000 cc muni d'une agitation magnétique et équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, 30 g de chlorhydrate de 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamine, 7 g de palladium sur charbon à 10%, 85 g de cyclohexène et 600 cc d'acide acétique. On a porté le milieu au reflux pendant 4h30', puis on a filtré le catalyseur sur célite. On a repris ce catalyseur imprégné de produit au reflux de 500 cc d'eau et on l'a filtré de nouveau. Les deux filtrats ont été réunis et évaporés. On a obtenu 40 g de poudre beige. Ce solide a été repris dans 55 cc d'acide chlorhydrique concentré et porté au reflux pendant 3h. Le produit a été filtré à 15°C et séché sous vide et sur anhydride phosphorique. On a obtenu 25 g de poudre blanc cassé qu'on a recristallisé dans 80 cc d'acide chlorhydrique concentré. On a recueilli 18 g de dichlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine sous forme de poudre blanche. (rendement=60%).

20

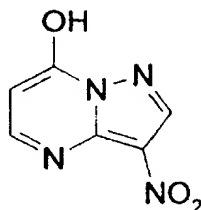
RMN (DMSO d6) : 6,45 (d ; 1H) ; 8,36 (d ; 1H) ; 8,39 (s ; 1H) ; 8,60-11,50 (6H)

ANALYSE ELEMENTAIRE : C₆ H₇ N₅ . 2 HCl . 0,5 H₂O PM=231

	C	H	N
Calculée (%)	31.15	4.32	30,29
Trouvée (%)	31.12	4.29	30.34

**EXEMPLE 2: CHLORHYDRATE DE 3-AMINO-PYRAZOLO-[1,5-a]-
PYRIMIDIN-7-OL**

5 **1^{ère} étape :** 3-NITRO-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-OL



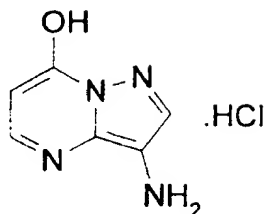
On a introduit dans un ballon tricol de 50 cc muni d'une agitation magnétique et
10 équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, 2 g de chlorhydrate de 4-nitro-
2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem.,
707, 141, 1967), 1,55 g de 3-méthoxy acrylate de méthyle et 20 cc d'éthanol
absolu. On a porté le milieu au reflux pendant 5 h, puis on a filtré le précipité à
chaud. On a obtenu 1,2 g de solide jaune. Après chromatographie sur gel de
15 silice (MERCK: 230-400 mesh ; AcOEt/MeOH=9/1), on a recueilli 0,4 g de
3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol sous forme de poudre jaune.
(Rendement = 18%).

RMN (DMSO d6) : 6,19 (d ; 1H) ; 7,98 (d ; 1H) ; 8,75 (s ; 1H) ; 13,10 (OH)

20

25

2^{ème} étape : CHLORHYDRATE DE 3-AMINO-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-OL



5

On a introduit dans un ballon tricol de 50 cc muni d'une agitation magnétique et équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, 0,35 g de 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, 20 cc d'acide acétique, 1,6 g de cyclohexène et 85 mg de palladium à 10%. On a porté le milieu au reflux pendant 1h30', puis on a filtré le catalyseur sur célite. Après évaporation de l'acide acétique, on a repris le solide obtenu au reflux de 2 cc d'acide chlorhydrique concentré pendant 2h30'. Après évaporation du solvant, on a recueilli un solide blanc cassé.

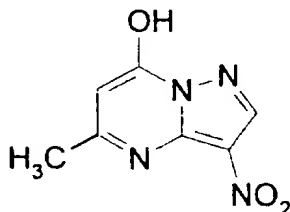
RMN (D₂O) : 5,93 (d ; 1H) ; 7,87 (d ; 1H) ; 8,04 (s ; 1H)

15

EXEMPLE 3: CHLORHYDRATE DE 3-AMINO-5-METHYL-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-OL

1^{ère} étape : 3-NITRO-5-METHYL-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-OL

20



On a introduit, dans un ballon tricol de 500 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 50 g de chlorhydrate de

- 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967) et 60 g d'acéto-acétate d'éthyle dans 160 cc d'acide acétique. On a porté le milieu réactionnel au reflux pendant 12 h. On a filtré vers 90°C le précipité qui s'est formé. On l'a rincé à l'éther diisopropylique et on l'a séché sous vide sur anhydride phosphorique. On a obtenu 50 g de 3-nitro-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol sous forme de cristaux jaunes (Rendement = 84,5 % ; Point de fusion = 290°C avec décomposition).

RMN (DMSO d6) : 2,42 (s, 3H) ; 6,03 (s, 1H) ; 8,61 (d, 1H) ; 12,69 (s, 1H)

10

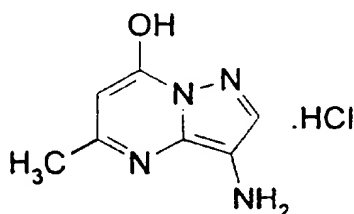
ANALYSE ELEMENTAIRE :

 $C_7 H_6 N_4 O_3$

PM = 194,15

	C	H	N	O
Calculée (%)	43,31	3,12	28,86	24,72
Trouvée (%)	43,12	3,11	28,77	24,65

- 15 2^{ème} étape : CHLORHYDRATE DE 3-AMINO-5-METHYL-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-OL



- 20 Dans un autoclave de 1 litre, on a introduit 150 cc d'acide acétique et 150 cc d'eau, puis 10 g de 3-nitro-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol et 1 g de Palladium sur charbon à 5% contenant 50 % d'humidité (ENGELHARD). On a introduit 5 bars d'hydrogène dans le réacteur préchauffé à 30°C. Après 1h de réaction, on a filtré le catalyseur sur célite. Le filtrat a été acidifié avec 100 cc
- 25 d'une solution d'acide chlorhydrique 7M. Le chlorhydrate précipite sous

agitation. On l'a filtré et lavé à l'ether diisopropylique. On a obtenu 4,2 g de chlorhydrate de 3-amino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol sous forme de cristaux blancs. (Rendement=41%)

- 5 RMN (DMSO d6) : 2,37 (s, 3H) ; 5,71 (s, 1H) ; 8,00 (s, 1H) ; 10,32 (s élargi, 3H) ; 13,09 (s élargi, 1H)

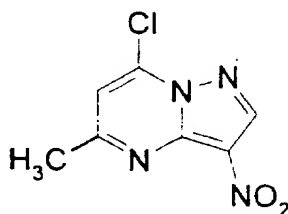
ANALYSE ELEMENTAIRE : $C_7H_8N_4O \cdot HCl$ PM=200,63

	C	H	N	O	Cl
Calculée (%)	41,91	4,52	27,93	7,97	17,67
Trouvée (%)	41,43	4,57	27,69	8,90	17,66

10

EXEMPLE 4: DICHLORHYDRATE DE 3-AMINO-7- β -HYDROXYETHYL-AMINO-5-METHYL-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDINE

- 15 1^{ère} étape : 7-CHLORO-5-METHYL-3-NITRO-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDINE



- 20 Dans un tricol de 500 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a introduit 230 cc d'oxychlorure de phosphore, 15,4 g de N,N-diméthyl aniline et 23,3 g de 3-amino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol. Le milieu réactionnel a été porté au reflux pendant 2h30. Après évaporation de l'oxychlorure de phosphore sous pression réduite, on a obtenu
- 25 une huile verte très visqueuse à laquelle on a ajouté environ 400 g de glace. Un

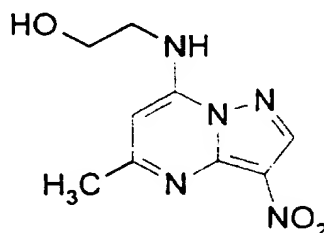
solide brun a précipité. Après 30 minutes d'agitation, on l'a filtré et rincé à l'éther de pétrole puis à l'éther diisopropylique. Après séchage sous vide sur anhydride phosphorique, on a obtenu 21,4 g de 7-chloro-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine sous forme d'un solide brun (Rendement = 83,9 %).

5

RMN (DMSO d6) : 2,70 (s, 3H) ; 7,82 (s, 1H) ; 9,10 (s, 1H)

2^{ème} étape : 7-β-HYDROXYETHYLAMINO-5-METHYL-3-NITRO-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDINE

10



Dans un ballon tricol de 250 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a introduit 15 g de 7-chloro-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine dans 100 cc d'éthanol. On a additionné goutte à goutte 5 g d'éthanolamine et on a porté le milieu au reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement à température ambiante, on a filtré le précipité jaune. On l'a rincé à l'éther diisopropylique. Après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique, on a obtenu 14,2 g de 7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine sous forme de cristaux jaunes. (Rendement=86 %, Point de fusion = 231°C).

15

20

RMN (DMSO d6) : 2,52 (s, 3H) ; 3,52 (m, 2H) ; 3,66 (m, 2H) ; 4,96 (t, 1H) ;
6,64 (s, 1H) ; 8,48 (t, 1H) ; 8,89 (s, 1H)

25

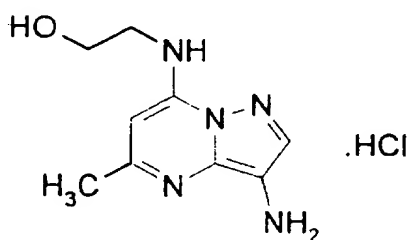
ANALYSE ELEMENTAIRE:

 $C_9H_{11}N_5O_3$

PM=237,22

	C	H	N	O
Calculée (%)	45,57	4,67	29,52	20,23
Trouvée (%)	45,09	4,59	29,40	20,63

5 **3^{ème} étape :** DICHLORHYDRATE DE 3-AMINO-7-β-HYDROXYETHYL-AMINO-5-METHYL-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDINE



10

Dans un autoclave de 500 cc, on a introduit 14 de 7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine dans 150 cc d'acide acétique et 150 cc d'eau, puis 1 g de Palladium sur charbon à 5% contenant 50 % d'humidité (ENGELHARD). On a préchauffé le milieu réactionnel à 30°C et on a introduit 8 bars de pression d'hydrogène. La réaction a débuté aussitôt et la température a atteint 60°C. En fin de réaction, on a filtré le catalyseur sur célite. Le filtrat a été acidifié avec une solution d'acide chlorhydrique 7M. Le chlorhydrate a précipité sous agitation. On l'a filtré et lavé à l'ether diisopropylique. On a obtenu 10 g dichlorhydrate de 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine sous forme de cristaux légèrement gris. (Rendement = 60 %)

20

RMN (D_2O) : 2,73 (s, 3H) ; 3,91 (m, 2H) ; 3,98 (m, 2H) ; 6,66 (s, 1H) ; 8,39 (s, 1H)

ANALYSE ELEMENTAIRE:

 $C_9H_{13}N_5O \cdot 2HCl$

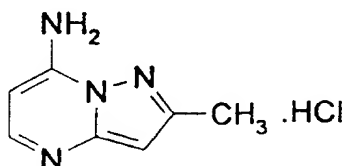
PM=280,16

	C	H	N	O	Cl
Calculée (%)	38,59	5,4	25,05	5,71	25,31
Trouvée (%)	38,52	5,32	24,59	6,42	25,15

5 **EXEMPLE 5: DICHLORHYDRATE DE 2-METHYL-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-3,7-DIAMINE**

1^{ère} étape : **CHLORHYDRATE DE 2-METHYL-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-YLAMINE**

10



15

20

Dans un tricol de 500 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a introduit 150 cc d'acide chlorhydrique à 35 % et on a additionné goutte à goutte 47,5 g de 3-amino-5-méthylpyrazole en solution dans 100 cc d'eau. La température est montée à 60°C. On a ensuite additionné 47,5 g de 3-éthoxyacrylonitrile et on a porté la réaction au reflux pendant 1h. On a refroidit le milieu réactionnel et on l'a concentré sous pression réduite. On a rajouté 50 cc d'acétone et on a filtré le précipité obtenu. On l'a rincé à l'éther diisopropylique. Après séchage sous vide sur anhydride phosphorique, on a obtenu 78,7 g de chlorhydrate de 2-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamine sous forme de cristaux blancs (Rendement = 83 %).

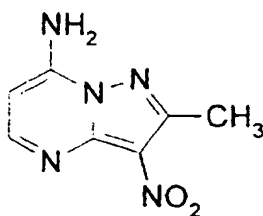
25

RMN (DMSO d6) : 2,43 (s, 3H) ; 6,42 (s, 1H) ; 6,46 (d, 1H) ; 8,26 (d, 1H) ; 9,55 (s élargi, 1H) ; 10,32 (s élargi, 1H)

ANALYSE ELEMENTAIRE: $C_7 H_8 N_4 \cdot HCl \cdot 0,5 H_2O$ PM=193,63

	C	H	N	O	Cl
Calculée (%)	43,42	5,20	28,93	4,13	18,30
Trouvée (%)	43,68	5,20	28,83	4,66	18,58

5 **2^{ème} étape :** 2-METHYL-3-NITRO-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-7-YLAMINE

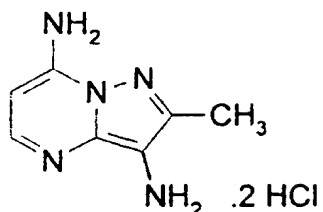


- 10 Dans un tricol de 100 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a introduit 27 cc d'acide sulfurique à 98% puis on a dissout 5,5 g de chlorhydrate de 2-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamine par petites portions à 5°C. On a ensuite additionné goutte à goutte, en 30 minutes, un mélange de 1,98 g d'acide nitrique fumant et 5 cc d'acide sulfurique
- 15 à 98%. Après 2h30' de réaction, on a versé le milieu sur 200 cc d'eau glacée et on a neutralisé avec 122 g d'ammoniaque à 20%. On a filtré le précipité vert qui s'est formé. Après séchage sous vide sur anhydride phosphorique, on a obtenu 3,8 g de 2-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamine sous forme d'une poudre verte (Rendement brut = 66%).

20

RMN (DMSO d6) : 2,62 (s, 3H) ; 6,39 (d, 1H) ; 8,24 (d, 1H) ; 8,39 (s élargi, 2H)

3^{ème} étape : DICHLORHYDRATE DE 2-METHYL-PYRAZOLO-[1,5-a]-PYRIMIDIN-3,7-DIAMINE



5

Dans un réacteur de 250 cc, on a introduit 3,9 g de 2-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamine dans 150 cc de méthanol puis 0,42 g de Palladium sur charbon à 5% contenant 50 % d'humidité (ENGELHARD). On a introduit 10 bars de pression d'hydrogène dans le réacteur et on a porté le milieu à 90°C. Après 40 minutes de réaction, on a filtré le catalyseur sur célite et on a fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers le filtrat. Après 1h d'agitation, on a filtré le précipité. On l'a lavé à l'ether diisopropylique et on l'a séché sous vide sur anhydride phosphorique. On a obtenu 2,2 g de dichlorhydrate de 2-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamine sous forme de cristaux gris (Rendement = 46,5%).

15

RMN (DMSO d6) : 2,60 (s, 3H) ; 6,50 (d, 1H) ; 8,45 (d, 1H) ; 9,98 (s élargi, 2H) ; 10,88 (s élargi, 4H)

20

ANALYSE ELEMENTAIRE: $C_7 H_9 N_5 \cdot 2HCl$ PM=236,1

	C	H	N	Cl
Calculée (%)	35,61	4,70	29,66	30,03
Trouvée (%)	35,16	4,85	29,32	29,79
Calculée avec 0,16 mole d'H ₂ O	35,18	4,77	29,30	29,66

EXEMPLES D'APPLICATION

5 EXEMPLES 1 A 9 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dichlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine (base)	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
Résorcine (coupleur)	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-
Métaaminophénol (coupleur)	-	0,33	-	-	-	-	-	-	-
2-méthyl-5-hydroxyéthyl aminophénol (coupleur)	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)	-	-	-	0,37	-	-	-	-	-
Dichlorhydrate de 2,4-diamino phénoxyéthanol (coupleur)	-	-	-	-	0,72	-	-	-	-
2,6-hydroxytoluène (coupleur)	-	-	-	-	-	0,37	-	-	-
6-hydroxybenzomorpholine (coupleur)	-	-	-	-	-	-	0,45	-	-
6-hydroxyindole (coupleur)	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-
4-hydroxyindole (coupleur)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4
Support de teinture 1 commun	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)

(*) support de teinture 1 commun :

	- Ethanol à 96°	9,0 g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triaminopentacétique	0,54 g
5	- Métabisulfite de sodium à 35 %	0,29 g
	- Ammoniaque à 20%	5,0 g
	- Eau déminéralisée qsp	50 g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé chacune des compositions tinctoriales 1 à 9 avec une quantité de 50 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) dont le pH a été ajusté à environ 2,5 avec de l'acide orthophosphorique.

15 Chaque composition résultante a été appliquée immédiatement pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs ou permanentés, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

20 Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	pH DE TEINTURE	RESULTAT COLORIMETRIQUE
1	$10 \pm 0,2$	Marron cuivré
2	$10 \pm 0,2$	Irisé rouge
3	$10 \pm 0,2$	Irisé cuivré
4	$10 \pm 0,2$	irisé cuivré
5	$10 \pm 0,2$	Violine irisé
6	$10 \pm 0,2$	Cuivré irisé
7	$10 \pm 0,2$	Irisé rouge
8	$10 \pm 0,2$	Marron cendré
9	$10 \pm 0,2$	Violine

EXEMPLES 10 à 18 DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE

5

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Dichlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine (base)	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
Résorcine (coupleur)	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-
Métaaminophénol (coupleur)	-	0,33	-	-	-	-	-	-	-
2-méthyl-5-hydroxyéthyl aminophénol (coupleur)	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)	-	-	-	0,37	-	-	-	-	-
Dichlorhydrate de 2,4-diamino phénoxyéthanol (coupleur)	-	-	-	-	0,72	-	-	-	-
2,6-hydroxytoluène (coupleur)	-	-	-	-	-	0,37	-	-	-
6-hydroxybenzomorpholine (coupleur)	-	-	-	-	-	-	0,45	-	-
6-hydroxyindole (coupleur)	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-
4-hydroxyindole (coupleur)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4
Support de teinture 2 commun	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)

(**) support de teinture 2 commun :

	- Ethanol à 96°	9,0 g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triaminopentacétique	0,54 g
5	- Métabisulfite de sodium à 35 %	0,29 g
	- K_2HPO_4/KH_2PO_4 (1,5M/0,5M)	5,0 g
	- Eau déminéralisée qsp	50 g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé chacune des compositions tinctoriales 10 à 18 avec une quantité de 50 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) dont le pH a été ajusté à environ 2,5 avec de l'acide orthophosphorique.

15 Chaque composition résultante a été appliquée immédiatement pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs ou permanentés, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

20 Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	pH DE TEINTURE	RESULTAT COLORIMETRIQUE
10	$6,2 \pm 0,2$	Marron cuivré
11	$5,5 \pm 0,2$	Irisé rouge
12	$6 \pm 0,2$	Irisé cuivré
13	$6,1 \pm 0,2$	Irisé cuivré
14	$5,9 \pm 0,2$	Violine irisé
15	$5,3 \pm 0,2$	Cuivré irisé
16	$5,8 \pm 0,2$	Irisé rouge
17	$5,9 \pm 0,2$	Marron cendré
18	$5,9 \pm 0,2$	Violine

EXEMPLES 19 A 21 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

5

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	19	20	21
Dichlorhydrate de pyrazolo--[1,5-a] pyrimidine-3,7-diamine (base)	0,66	0,66	-
Chlorhydrate de 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol (base)	-	-	0,796
Dichlorhydrate de 3-uréido aniline (coupleur)	0,67	-	
3-uréido 1-diméthylamino benzène (coupleur)	-	0,54	
Dichlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol	-	-	0,72
Support de teinture 1 commun	(*)	(*)	(*)

(*) Support de teinture 1 commun :

- 5 Il est identique à celui utilisé dans les exemples 1 à 9 ci-dessus.

Les teintures ont ensuite été réalisées selon le procédé décrit précédemment pour les exemples 1 à 9 ci-dessus.

- 10 Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	pH DE TEINTURE	RESULTAT COLORIMETRIQUE
19	$10 \pm 0,2$	Bleu violine
20	$10 \pm 0,2$	violine
21	$9.7 \pm 0,2$	Aubergine

EXEMPLES 22 A 24 DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

5

COMPOSITION	22	23	24
Dichlorhydrate de pyrazolo--[1,5-a] pyrimidine-3,7-diamine(base)	0,66	0,66	-
Chlorhydrate de 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol (base)	-	-	0,796
Dichlorhydrate de 3-uréido aniline (coupleur)	0,67	-	
3-uréido 1-diméthylamino benzène (coupleur)	-	0,54	
Dichlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol	-	-	0,72
Support de teinture 2 commun	(**)	(**)	(**)

(**) Support de teinture 2 commun :

Il est identique à celui utilisé dans les exemples 10 à 18 ci-dessus.

10

Les teintures ont ensuite été réalisées selon le procédé décrit précédemment pour les exemples 10 à 18 ci-dessus.

Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

15

EXEMPLE	pH DE TEINTURE	RESULTAT COLORIMETRIQUE
22	$6 \pm 0,2$	Bleu violine
23	$6.2 \pm 0,2$	violine
24	$5.3 \pm 0,2$	Aubergine

EXEMPLES COMPARATIFS 25 à 32

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

Compositions	25	26 (***)	27	28 (***)	29	30 (***)	31	32 (***)
Dichlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]pyrimidine-3,7-diamine (base)	0,66	-	0,66	-	0,66	-	0,66	-
Trichlorhydrate de 4,5,6,7-tetrahydro pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine (base)	-	0,74	-	0,74	-	0,74	-	0,74
Résorcine (coupleur)	0,33	0,33	-	-	-	-	-	-
2-méthyl 5-aminophénol (coupleur)	-	-	0,37	0,37	-	-	-	-
6-hydroxy benzomorpholine (coupleur)	-	-	-	-	0,45	0,45	-	-
4-hydroxy indole (coupleur)	-	-	-	-	-	-	0,40	0,40
Support de teinture 1 commun	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)

(*) Support de teinture 1 commun :

Il est identique à celui utilisé dans les exemples 1 à 9 ci-dessus.

5 (***) : Exemples ne faisant pas partie de l'invention.

Les teintures ont ensuite été réalisées sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, selon le procédé décrit précédemment pour les exemples 1 à 9 ci-dessus.

10

La couleur des mèches a ensuite été évaluée dans le système MUNSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA.

15

Les mèches de cheveux ainsi teintes ont ensuite été soumises à un test de résistance aux shampooings (machine automatique).

20

Pour ce faire, les mèches de cheveux ont été placées dans un godet que l'on a immergé dans une solution d'un shampooing standard à 37°C. Le panier a été soumis à un mouvement de va-et-vient vertical de fréquence variable ainsi qu'à un mouvement de rotation qui reproduisent l'action d'un frottement manuel, ce qui engendre la formation de mousse.

25

Après 3 minutes d'épreuve, on a retiré les mèches que l'on a rincées puis séchées. Les mèches teintes ont été soumises à 6 épreuves de shampooing consécutives.

30

La couleur des mèches a été ensuite évaluée à nouveau dans le système MUNSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA de façon à déterminer la dégradation des colorations après ces 6 shampooings.

Selon la notation MUNSELL, une couleur est définie par l'expression H V / C dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte ou Hue (H), l'intensité ou Value (V) et la pureté ou Chromaticité (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.

5

La différence de couleur entre deux mèches est calculée en appliquant la formule de NICKERSON : $\Delta E = 0,4 C_o \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C$, telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique" ; pages 14-17 ; vol. n° 5 ; 1978.

10

Dans cette formule, ΔE représente la différence de couleur entre deux mèches, ΔH , ΔV et ΔC représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et C_o représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.

15

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

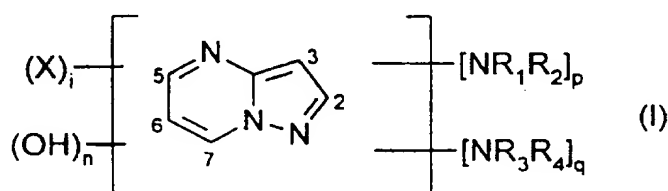
EXEMPLE	Couleur des cheveux avant les shampooings	Couleur des cheveux après les shampooings	Dégradation de la couleur			
			ΔH	ΔV	ΔC	ΔE
25	1.8 YR 3.2 / 3.7	1.4 YR 3.5 / 2.9	0.4	0.3	0.8	4.8
26 (***)	6.2 RP 3.1 / 4.7	7.1 RP 3.3 / 2.7	0.9	0.2	2.0	8.9
27	8.9 R 4.0 / 4.8	8.6 R 4.4 / 4.1	0.3	0.4	0.7	5.1
28 (***)	4.3 R 2.7 / 6.2	2.9 R 3.3 / 6.0	1.4	0.6	0.2	7.7
29	4.7 R 2.8 / 4.8	3.6 R 3.2 / 4.6	1.1	0.4	0.2	5.1
30 (***)	4.5 RP 2.4 / 3.1	3.5 RP 3.1 / 2.6	1.0	0.7	0.5	6.9
31	4.3 RP 2.6 / 3.9	3.7 RP 2.8 / 2.9	0.6	0.2	1.0	5.1
32 (***)	8.4 P 2.0 / 4.4	7.4 P 2.6 / 5.1	1.0	0.6	0.7	7.5

(***) : Exemples ne faisant pas partie de l'invention.

Ces résultats montrent que les compositions des exemples 25, 27, 29 et 31 conformes à l'invention, c'est à dire contenant du dichlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3,7-diamine à titre de base d'oxydation, conduisent à une coloration résistant mieux aux shampooings que les compositions des exemples 26, 28, 30 et 32 ne faisant pas partie de l'invention, c'est à dire contenant du trichlorhydrate de 4,5,6,7-tetrahydro pyrazolo-[1,5-a] pyrimidin-3-ylamine à titre de base d'oxydation, tel que décrit par exemple dans la demande de brevet allemand DE 4 133 957.

REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) ci-dessous à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou une base et/ou une de ses formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



dans laquelle :

- 15 - R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent, identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alcoxy alkyle en C_1 - C_4 , un radical amino alkyle en C_1 - C_4 (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical $(C_1$ - C_4)alkyl amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl- ou di-[hydroxy $(C_1$ - C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1 - C_4 ;

- 25 - les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alkyl amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5

ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl ou di-[hydroxy(C₁-C₄)alkyl]amino alkyle en C₁-C₄, un radical amino, un radical (C₁-C₄)alkyl- ou di-[(C₁-C₄)alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

5

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

10 sous réserve que :

- (i) la somme p + q est différente de 0 ;
- (ii) lorsque p + q est égal à 2 alors n vaut 0 et les groupes NR₁R₂ et NR₃R₄ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- (iii) et lorsque p + q est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR₁R₂ (ou NR₃R₄)

15 et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7).

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) sont choisis parmi :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

20 - la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;

- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;

- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;

25 - le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;

- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ;

- le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ;

- la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ;

- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ;

30 - le 2-[(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;

- le 2-[(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - 5 - la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
- 10 caractérisée par le fait que le ou les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
4. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les
- 15 dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est
- 20 constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.
- 25 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation
- 30 additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols

et des bases hétérocycliques différentes des dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I).

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la ou les
5 bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins
10 un colorant direct.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels
15 d'addition.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates et que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux
25 obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

13. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à
30 l'une quelconque des revendications 1 à 12, pendant un temps suffisant pour

développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant, éventuellement en présence de catalyseurs d'oxydation.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la coloration
5 est révélée au seul contact de l'oxygène de l'air.

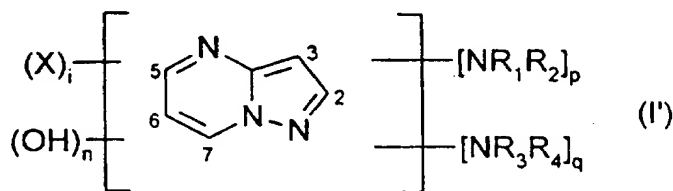
15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'on révèle la
couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté
juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans
10 une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de
façon séparée.

16. Procédé selon la revendication 13 ou 15, caractérisé par le fait que l'agent
oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les
15 bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

17. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs
compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition
tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12 et un
20 second compartiment renferme une composition oxydante.

18. Dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs sels d'addition avec un acide
ou une base et leurs formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre
tautomérique, ayant pour formule :

25



dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent, identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical (C_1-C_4) alcoxy alkyle en C_1-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl- ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1-C_4 ;
- 5
- 10 - les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 , un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]amino alkyle en C_1-C_4 , un radical amino, un radical (C_1-C_4) alkyl- ou di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;
- 15
- 20 - i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
 - p vaut 0 ou 1 ;
 - q vaut 0 ou 1 ;
 - n vaut 0 ou 1 ;
 sous réserve que :
- 25 - (i) la somme $p + q$ est différente de 0 ;
 - (ii) lorsque $p + q$ est égal à 2 alors n vaut 0 et les groupes NR_1R_2 et NR_3R_4 occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
 - (iii) et lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR_1R_2 (ou NR_3R_4) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ; à
- 30 l'exception des composés suivants :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-6,7-diamine ;
 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2, 5, N 7, N 7-tétraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - 5 - la 2,3-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-6,7-diamine ;
 - le 6-amino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - la 2,5-diméthyl 6-phényl-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl 5-benzyl-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et de leurs sels d'addition.

10

19. Dérivés selon la revendication 18 choisis dans le groupe constitué par :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

15

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
- le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ;

20

- le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ;
- la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ;
- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ;
- le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;

25

- le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;

ainsi que leurs sels d'addition et leurs formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/01057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13 C07D487/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 67, no. 3, 17 July 1967 Columbus, Ohio, US; abstract no. 11498c, page 1097; XP002029042 see abstract & JP 06 703 174 A (SHIONOGI) ---	18
X	W.E. KIRKPATRICK ET AL.: "3-Halo-5,7-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimid ines" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 77, no. 3, 1977, pages 386-393, XP002029041 see page 392; table I --- -/--	18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 1997

Date of mailing of the international search report

0 6. 11. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willekens, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/01057

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 433 854 A (BOEHRINGER MANNHEIM) 26 June 1991 see page 7, line 14 - page 10, line 2; claims 1-19; example 20 -----</p>	1,2,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01057

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 433854 A	26-06-91	DE 3942357 A	27-06-91
		AT 154643 T	15-07-97
		DE 59010727 D	24-07-97
		JP 2085490 C	23-08-96
		JP 6220345 A	09-08-94
		JP 7116373 B	13-12-95
		US 5457200 A	10-10-95
		US 5234818 A	10-08-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 97/01057

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13 C07D487/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 67, no. 3, 17 juillet 1967 Columbus, Ohio, US; abstract no. 11498c, page 1097; XP002029042 voir abrégé & JP 06 703 174 A (SHIONOGI) ---	18
X	W.E. KIRKPATRICK ET AL.: "3-Halo-5,7-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidines" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 77, no. 3, 1977, pages 386-393, XP002029041 voir page 392; tableau I ---	18

-/-



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 octobre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06.11.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Willekens, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 97/01057

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 433 854 A (BOEHRINGER MANNHEIM) 26 juin 1991 voir page 7, ligne 14 - page 10, ligne 2; revendications 1-19; exemple 20 -----</p>	1,2,18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

International No

PCT/FR 97/01057

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 433854 A	26-06-91	DE 3942357 A	27-06-91
		AT 154643 T	15-07-97
		DE 59010727 D	24-07-97
		JP 2085490 C	23-08-96
		JP 6220345 A	09-08-94
		JP 7116373 B	13-12-95
		US 5457200 A	10-10-95
		US 5234818 A	10-08-93



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13, C07D 487/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/49378 (43) Date de publication internationale: 31 décembre 1997 (31.12.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01057</p> <p>(22) Date de dépôt international: 12 juin 1997 (12.06.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/07776 21 juin 1996 (21.06.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TERRANOVA, Eric [FR/FR]; 60, rue Maurice Bokanowski, F-92600 Asnières (FR). FADLI, Aziz [FR/FR]; 1, place d'Artois, F-93150 Le Blanc Mesnil (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77450 Coupvray (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal/D.P.I., 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: PYRAZOLO-(1,5-a)-PYRIMIDINE DERIVATIVES, THEIR PREPARATION AND HAIR DYES CONTAINING THESE</p> <p>(54) Titre: DERIVES DE PYRAZOLO-(1,5-a)-PYRIMIDINE, LEUR PREPARATION ET TEINTURES DE FIBRES KERATINIQUES LES CONTENANT</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention discloses novel compositions for oxidation dyeing of keratin fibres comprising at least one particular pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine derivative, the dyeing method using this composition, novel pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine derivatives and their method of preparation.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins un dérivé pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine particulier, le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition, de nouveaux dérivés pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ainsi que leur procédé de préparation.</p>		

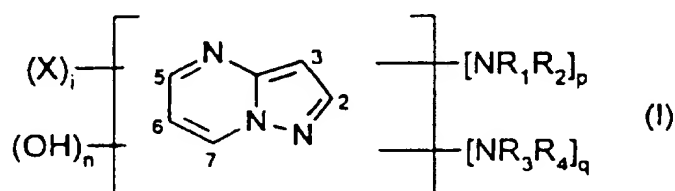
UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TC	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) ci-dessous à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou une base et/ou une de ses formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



dans laquelle :

- 15 - R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent, identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alcoxy alkyle en C_1 - C_4 , un radical amino alkyle en C_1 - C_4 (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical $(C_1$ - C_4)alkyl amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1$ - C_4)alkyl- ou di-[hydroxy $(C_1$ - C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1 - C_4 ;

- 25 - les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , un radical amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical $(C_1$ - C_4)alkyl amino alkyle en C_1 - C_4 , un radical di- $[(C_1$ - C_4)alkyl] amino alkyle en C_1 - C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5

ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl ou di-[hydroxy(C₁-C₄)alkyl]amino alkyle en C₁-C₄, un radical amino, un radical (C₁-C₄)alkyl- ou di-[(C₁-C₄)alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

5

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

10 sous réserve que :

- (i) la somme p + q est différente de 0 ;
- (ii) lorsque p + q est égal à 2 alors n vaut 0 et les groupes NR₁R₂ et NR₃R₄ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- (iii) et lorsque p + q est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR₁R₂ (ou NR₃R₄)

15 et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7).

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) sont choisis parmi :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

20 - la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;

- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;

- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;

25 - le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;

- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ;

- le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ;

- la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine;

- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ;

30 - le 2-[(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;

- le 2-[(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;

- la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

5 - la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
10 caractérisée par le fait que le ou les dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

4. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les
15 dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est
20 constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

25 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation
30 additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols

et des bases hétérocycliques différentes des dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I).

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la ou les
5 bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins
10 un colorant direct.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels
15 d'addition.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates et que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux
25 obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

13. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à
30 l'une quelconque des revendications 1 à 12, pendant un temps suffisant pour

développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant, éventuellement en présence de catalyseurs d'oxydation.

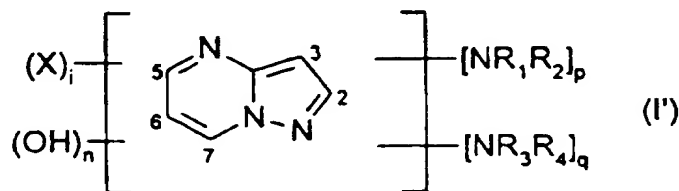
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la coloration est révélée au seul contact de l'oxygène de l'air.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

16. Procédé selon la revendication 13 ou 15, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

17. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

18. Dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs sels d'addition avec un acide ou une base et leurs formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique, ayant pour formule :



dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent, identiques ou différents un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical (C_1-C_4) alcoxy alkyle en C_1-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 (l'amine pouvant être protégée par un acétyle, un uréido, un sulfonyl), un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)alkyl]$ amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$ - ou di- $[hydroxy(C_1-C_4)alkyl]$ -amino alkyle en C_1-C_4 ;
- 5
- 10 - les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 , un radical $(C_1-C_4)alkyl$ amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)alkyl]$ amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle aliphatique ou hétérocyclique à 5
- 15 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$ ou di- $[hydroxy(C_1-C_4)alkyl]$ amino alkyle en C_1-C_4 , un radical amino, un radical $(C_1-C_4)alkyl$ - ou di- $[(C_1-C_4)alkyl]$ -amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;
- 20 - i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
 - p vaut 0 ou 1 ;
 - q vaut 0 ou 1 ;
 - n vaut 0 ou 1 ;
 sous réserve que :
- 25 - (i) la somme $p + q$ est différente de 0 ;
 - (ii) lorsque $p + q$ est égal à 2 alors n vaut 0 et les groupes NR_1R_2 et NR_3R_4 occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
 - (iii) et lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR_1R_2 (ou NR_3R_4) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ; à
- 30 l'exception des composés suivants :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-6,7-diamine ;
 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2, 5, N 7, N 7-tétraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - 5 - la 2,3-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-6,7-diamine ;
 - le 6-amino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - la 2,5-diméthyl 6-phényl-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl 5-benzyl-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - et de leurs sels d'addition.
- 10
19. Dérivés selon la revendication 18 choisis dans le groupe constitué par :
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - 15 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ;
 - 20 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol ;
 - la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine ;
 - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol ;
 - le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
 - 25 - le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
- ainsi que leurs sels d'addition et leurs formes tautomères lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

THIS PAGE BLANK (USPTO)